

# Nano-Scale Characterization of Iron-based Oxide Particles Formed in Aqueous Solution

著者	権 相九
号	51
学位授与番号	2164
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37543">http://hdl.handle.net/10097/37543</a>

	Kwon Sang Koo
氏 名	權 相 九
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成18年9月13日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成11年 2月 ソウル大学大学院無機材料工学専攻博士課程前期課程修了
学 位 論 文 題 目	Nano-Scale Characterization of Iron-based Oxide Particles Formed in Aqueous Solution (水溶液中で形成する酸化鉄粒子のナノスケール評価)
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 鈴木 茂 東北大学教授 原 信義 東北大学教授 一色 実

## 博 士 論 文 内 容 要 旨

酸化鉄は地球上で最も豊富な資源の一つあり化石燃料で還元して鉄鋼として使われているが、金属状態の鉄は大気環境下において酸素や水と反応して酸化した状態へ戻る。一般に、これらの鉄系酸化物は水酸化鉄、オキシ水酸化鉄および酸化鉄等として存在するが、機能性をもつ鉄系酸化物粒子もあり、それらは化学的合成法により組成、結晶構造、粒子形態等を制御することにより様々な分野で用されている。乾湿繰り返し環境で鉄鋼表面に生成する腐食生成物、いわゆる“鉄さび”も主にこれらの酸化物のオキシ水酸化鉄 (FeOOH) で構成されている。腐食過程で形成する FeOOH は熱による脱水過程を経て最終的に酸化鉄へ変化する。実際の腐食過程で形成する FeOOH には、原子レベルの配列でトンネル構造を有する  $\alpha$ -FeOOH (Goethite)、 $\beta$ -FeOOH (Akaganéite)、および層構造となっている  $\gamma$ -FeOOH (Lepidocrocite) がある。鉄系酸化物とオキシ水酸化物の生成および種類は、水溶液や雰囲気中の湿度などの環境条件によって大きな影響を受ける。水溶液中では酸素や水と反応して、金属鉄は  $\text{Fe}^{2+}$  (ferrous) として溶解し、 $\text{Fe}^{3+}$  (ferric) に酸化することにより鉄の反応生成物は生成する。水溶液中での鉄系酸化物とオキシ水酸化物の析出では、溶解した鉄イオンがオレーションとオキシオレーションを経て、 $\text{FeO}_6$  八面体ユニットが頂点結合、辺結合、面結合の三次元的な連結が形成する。これらの八面体ユニットは錯イオンや非晶質状態でも維持されると考えられる。これらの生成過程には、鉄イオンの酸化還元や合金元素成分の反応、環境中のカチオンやアニオン等が影響を及ぼし、様々な構造や形態の粒子が形成する。したがって、鉄系酸化物の反応経路や種類を明らかにするには、水溶液中に溶解した鉄イオンの価数、湿度や温度等の環境要因および反応に関与する各種カチオンやアニオン等を制御して調べる必要がある。

最近、鉄系酸化物粒子と鉄の腐食過程に関する研究が盛んに行われているが、水溶液中の鉄イオンからの各種鉄系酸化物の生成過程に及ぼす各種カチオンやアニオンの影響については不明な点が多い。特に、これらの鉄鋼の大気腐食においては表面に形成する鉄さび層が大きな影響を及ぼすため、

鉄さびの形成過程、構造および粒子形態に大きな関心が集まっている。しかし、鉄さび層の詳細な形成機構や構造については未解明の点が多く、鉄鋼表面に形成する各種鉄さび成分の原子レベルの形成過程、構造および形態に及ぼすカチオンやアニオンの影響について解明が求められている。本研究では、各種の鉄系酸化物粒子の構造と形態の精密に制御するために、制御した条件下で水溶液中に溶解した  $\text{Fe}^{2+}$  (ferrous)、 $\text{Fe}^{3+}$  (ferric) の鉄イオン、および  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  からなる Green Rust (GR) から形成するオキシ水酸化鉄 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$  および  $\gamma\text{-FeOOH}$ ) の生成過程、構造および形態に及ぼす各種カチオンやアニオンの影響を、X 線吸収分光法や定量 X 線回折法等のナノスケールの評価方法を用いて系統的に調べた。カチオンやアニオンを添加した鉄イオンからのオキシ水酸化物の形成過程は、溶液分析や粒子のナノスケールの評価法により解析した。粒子の原子レベル配列は、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 法、および RMC (Reverse Monte Carlo) シミュレーションと組み合わせた定量 X 線回折法により、短距離規則度 (SRO: Short Range Order) と中距離規則度 (MRO: Middle Range Order) に関する構造情報を得た。また、 $\beta\text{-FeOOH}$  の構造に及ぼすカチオンやアニオンの影響を、定量 X 線回折、シンクロトロン放射光を用いた X 線異常散乱測定と RMC シミュレーションによる原子レベル精密構造解析等の評価法により調べた。これまで粒子の原子レベル構造と形態の関係については不明な点が多かったが、本研究ではこれらの原子レベル精密構造解析や透過電子顕微鏡 (TEM) による粒子形態観察等により、これらの鉄系酸化物の原子レベル構造と形態の関係を明らかにした。本論文は、一連の解析で得られた結果を全編 7 章にまとめたものである。

第 1 章は緒言であり、上記のような本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンから変換するオキシ水酸化鉄の形成過程に及ぼすケイ酸イオンの影響を明らかにするために、Gel-Sol 法を利用して初期 pH および  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{OH}^-$  の濃度比を一定にした条件下で、Ferric ( $\text{Fe}^{3+}$ ) イオンから変換する  $\beta\text{-FeOOH}$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の形成過程に及ぼすケイ酸イオン添加の効果を、X 線回折法 (XRD)、透過電子顕微鏡観察 (TEM)、pH 測定、ICP 発光分光分析 (ICP-AES)、およびフーリエ変換赤外線吸収分光 (FT-IR) 分析により調べた。 $\text{Fe}^{3+}$  イオンから  $\beta\text{-FeOOH}$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の形成は、ケイ酸イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの強い親和力による Fe-O-Si 結合のために、著しく抑制されることを示した。また、このケイ酸イオンにより  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の核生成が抑制され、最終の粒子サイズやアスペクト比が増加することを明らかにした。

第 3 章では、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンから変換する  $\gamma\text{-FeOOH}$  の形成過程および原子レベル構造に及ぼすケイ酸イオンの影響を調べるために、EXAFS 法と定量 X 線回折法を組み合わせ、粒子の SRO と MRO 構造を求め、XRD、TEM、pH、酸化還元電位測定 (ORP)、FT-IR、ICP-AES、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) の結果と対応づけた。水溶液中における  $\text{Fe}^{2+}$  イオンから  $\gamma\text{-FeOOH}$  粒子の生成速度はケイ酸イオンにより低下し、粒子サイズは低下してアスペクト比が増加する傾向が観られた。 $\gamma\text{-FeOOH}$  が形成する時には、ケイ酸イオンにより Fe-O-Si 結合に対応する新しい赤外線吸収バンドが形成され、このケイ酸イオンにより  $\gamma\text{-FeOOH}$  の形成を抑制すると考えた。これらの結果は、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンから変換させた  $\text{FeOOH}$  の形成過程に及ぼすケイ酸イオンの効果と一致していた。一方、ケイ酸イオンは粒子の結晶構造にも影響し、それらの詳細な構造解析も定量的 X 線回折により行った。これらの原子レベル構造の情報は、EXAFS 法による結果とも良く一致した。これらの結果から、 $\gamma\text{-FeOOH}$  の構造が生成される時に、Fe-O-Si 結合により  $\text{FO}_6$  八面体の連結に大きな乱れが生じると考えた。

第 4 章では、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  からなる Green Rust (GR) から  $\alpha\text{-FeOOH}$  への変換過程および原子レベル構造に及ぼすケイ酸イオンの影響を、EXAFS、pH、ORP、XRD、TEM、FT-IR、ICP-AES、EPMA および XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 分析により調べた。GR からの  $\alpha\text{-FeOOH}$  粒子の生成

は、ケイ酸イオン添加により抑制され、 $\alpha$ -FeOOH 粒子サイズは減少する傾向を示した。さらに、EXAFS 法による局所構造解析の結果は定量X線回折の解析結果と良く対応し、ケイ酸イオンにより SRO 構造の  $\text{FeO}_6$  八面体ユニットはあまり変化しないが、MRO 構造に関連したそれらの連結には大きな乱れが観られた。ケイ酸イオンの添加による  $\gamma$ -FeOOH の生成の抑制、形態や原子レベル構造の変化は、ケイ酸イオンと鉄イオンの親和力により Fe-O-Si 結合が形成したことによると考えた。

第 5 章では、 $\beta$ -FeOOH 原子レベル構造におよぼすカチオンやアニオンの影響を調べるために、定量 X 線回折と X 線異常散乱測定、TEM、FT-IR、EPMA 等を行い、 $\beta$ -FeOOH 構造に及ぼす Cr と  $\text{SO}_4$  (Sulfate) イオンの効果を調べた。Fe と Cr 吸収端付近の X 線異常散乱の結果から、Cr イオンは結晶内で Fe 位置を置換していることが確認された。FT-IR と EPMA 結果から、 $\beta$ -FeOOH が形成する時に  $\text{SO}_4$  イオンが結晶内の Cl イオン置換することが示唆された。原子レベル構造解析結果では、Cr と  $\text{SO}_4$  イオンの添加によって  $\text{FeO}_6$  八面体構造はあまり変化がなかったが、これらの連結には大きな乱れが観察された。この  $\text{FeO}_6$  八面体連結の乱れは Cr と  $\text{SO}_4$  イオンを添加した水溶液中で  $\beta$ -FeOOH が形成する時に Cr イオンの Fe 位置への占有や Cl イオン置換が起きたことによると考えた。

第 6 章では、粒子の原子レベル構造と形態の関係を明らかにするため、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンから形成する時に、純粋な標準的な  $\alpha$ -FeOOH と  $\text{CO}_3^{2-}$  (Carbonate), Cl<sup>-</sup> (Chloride) および  $\text{SO}_4^{2-}$  (Sulfate) イオンを添加して合成した  $\alpha$ -FeOOH の原子レベル構造や形態を、定量 X 線回折、TEM、FT-IR により調べた。 $\text{CO}_3^{2-}$ 、Cl<sup>-</sup> および  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンは新しい結合を形成して  $\text{FeO}_6$  八面体と  $\text{FeO}_6$  八面体連結に大きな乱れを誘発した。粒子のサイズは異種元素添加によって小さくなり、これは  $\text{Fe}^{2+}$  イオンから  $\alpha$ -FeOOH が形成する時に、異種元素の吸着とともに新しい結合を形成するため、構造が理想的な  $\alpha$ -FeOOH 構造からずれるためと考えた。

第 7 章では、本論文の総括を行った。各章の結果から、水溶液中でケイ酸イオンの影響により鉄イオンの価数によらず、鉄イオンとケイ酸イオンとの親和力が Cl と  $\text{SO}_4$  イオンとのものよりも強いために、Fe-O-Si 結合が形成して FeOOH の生成過程と粒子形態に変化が起ることを述べた。この過程で  $\text{FeO}_6$  八面体はあまり変化しないが、その連結には大きな乱れが生じることを結論づけた。また、Cr と  $\text{SO}_4$  イオンを添加した場合でも FeOOH 中の  $\text{FeO}_6$  八面体は変化しないが、Cr イオンの Fe と置換等により  $\text{FeO}_6$  八面体の連結に大きな乱れが生じることを述べた。さらに、FeOOH の粒子サイズは、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、Cl<sup>-</sup> および  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの添加によって小さくなることを示した。これらの結果から、各種イオンと鉄イオンとの相互作用を利用することにより、鉄系酸化物や鉄鋼表面におけるさび層の生成や構造の制御が可能であることが示唆された。たとえば、各種イオンの制御した添加により、原子レベル構造の乱れで粒子サイズを小さくし高密度の鉄さび皮膜を形成させることで、酸素や耐食性に有害な元素の拡散を抑制し保護性を向上大させることが期待できる。本論文では異種元素を添加した各種の鉄系酸化物の生成過程、構造および形態を、各種のナノスケールの評価法を用いて解析を行った。これらの新しい評価方法は、水溶液中で形成する様々なナノ粒子の生成過程、構造および形態に及ぼす各種のカチオンやアニオンの影響を調べる上で非常に有用であることを示した。

## 論文審査結果の要旨

鉄鋼表面に生成する鉄さび層による腐食進行抑制等を明らかにする上で、鉄系酸化鉄粒子の構造および粒子形態、生成過程等を調べることは非常に重要である。本論文では、これらのことを解明するために、制御した水溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Fe}^{3+}$  の鉄イオンおよび  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  からなる Green Rust (GR) から形成するオキシ水酸化物 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$  および  $\gamma\text{-FeOOH}$ ) の生成過程、構造、形態に及ぼす異種カチオンやアニオンの影響を、各種のナノメータースケール評価方法を用いて解析している。

論文は全 7 章で構成されている。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景および目的について述べている。

第 2 章では、 $\text{Fe}^{3+}$  から変換するオキシ水酸化鉄や酸化鉄の生成過程に及ぼすケイ酸イオンの影響を明らかにするために、Gel-Sol 法を利用して  $\text{Fe}^{3+}$  から変換する  $\beta\text{-FeOOH}$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の生成過程に及ぼすケイ酸イオン添加の影響を調べている。その変換過程は、ケイ酸イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  の親和力による Fe-O-Si 結合のために、著しく抑制されることを示している。

第 3 章では、 $\text{Fe}^{2+}$  から変換する  $\gamma\text{-FeOOH}$  の生成過程および原子レベル構造に及ぼすケイ酸イオンの影響を明らかにするために、幾つかの手法を組み合わせで粒子の短距離・中距離構造を求めている。 $\text{Fe}^{2+}$  からの  $\gamma\text{-FeOOH}$  粒子の生成速度はケイ酸イオンにより低下すること等を明らかにしている。

第 4 章では、GR から  $\alpha\text{-FeOOH}$  への変換過程および原子レベル構造に及ぼすケイ酸イオンの影響を明らかにしている。短距離・中距離の構造解析の結果から、ケイ酸イオン添加により  $\text{FeO}_6$  八面体の局所構造はあまり変化せず、それらの連結に大きな乱れが生じることを示している。

第 5 章では、 $\beta\text{-FeOOH}$  原子レベル構造に及ぼすカチオンやアニオンの影響を明らかにするために、定量 X 線回折と X 線異常散乱測定等を行い、 $\beta\text{-FeOOH}$  構造に及ぼす  $\text{Cr}$  と  $\text{SO}_4$  イオンの効果を検討している。Fe と Cr 吸収端付近の X 線異常散乱の結果から、 $\beta\text{-FeOOH}$  構造において Cr は Fe 位置を置換していること等を提示している。

第 6 章では、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンから生成する標準的な  $\alpha\text{-FeOOH}$  および  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  あるいは  $\text{SO}_4^{2-}$  を添加して合成した  $\alpha\text{-FeOOH}$  の原子レベル構造や形態を調べている。 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  あるいは  $\text{SO}_4^{2-}$  により、 $\text{FeO}_6$  八面体の連結が乱れること等を明らかにしている。

第 7 章は総括であり、各章の成果をまとめている。

以上要するに、本論文は、水溶液中において異種元素を添加した各種鉄系酸化物の生成過程、構造および形態を新しいナノスケールの評価法により明らかにしたものであり、様々な鉄系酸化物粒子の生成に関する新たな知見を与えたものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。